

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-157954

(43)Date of publication of application : 07.06.1994

---

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

---

(21)Application number : 05-207579

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 23.08.1993

(72)Inventor : SHOR ARTHUR C  
SPINELLI HARRY J

---

(30)Priority

Priority number : 92 935049    Priority date : 25.08.1992    Priority country : US

---

(54) PREPARATION OF INK JET INK HAVING IMPROVED PROPERTY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare an aqueous pigmented ink jet ink having improved properties.

CONSTITUTION: This preparation method is constituted of the following steps wherein (a) a 2-roll rubber milling apparatus is charged with a pigment and a polymeric dispersant, (b) a dispersion of the polymeric dispersant and the pigment is obtained through milling and (c) this dispersion is dispersed in an aqueous carrier medium.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.12.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2512861

[Date of registration] 30.04.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) Load 2-roll milling equipment with a pigment and a polymer dispersant.;

(b) Grind, obtain the dispersing element of a pigment and a polymer dispersant, and they are; and (c). The preparation approach of the water ink for the ink jets containing a pigment which consists of a process which distributes this pigment dispersing element in an aqueous carrier medium of having the improved property.

[Claim 2] The approach according to claim 1 a solvent or a plasticizer exists at a process (a).

[Claim 3] The approach according to claim 1 chosen from the group which a polymer dispersant becomes from a homopolymer, a copolymer, a block interpolymer, branched polymer, and a graft polymer.

[Claim 4] The approach according to claim 1 an aqueous carrier medium is the mixture of water or water, and at least one sort of water-soluble organic solvents.

[Claim 5] Water ink for the ink jets containing a pigment made by the approach of claim 1.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JP0.and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the preparation approach of the water ink for ink jets which uses the milling equipment for 2-roll rubber for a detail further about the preparation approach of the water ink for ink jets.

[0002]

[Background of the Invention] While an ink jet print is the non impact which makes the globule of the ink made to adhere on paper or a base like a bright film according to a digital signal, it is law. The drop-need mold (drop-on-demand) printer of an ink jet printer especially heat, or bubble jet is widely applied as office or an output for personal computers for home use.

[0003] In order that a heat ink jet printer may inject the globule of ink towards a print medium, two or more nozzles which have contained the resistance element are used for each. A nozzle orifice is about 40-60 micrometers in diameter typically. As for the ink for ink jets, because of suitable actuation of a printer, it is important to plug up these small openings or not to carry out blinding. In the ink for the ink jets containing a pigment (pigmented), especially a pigment particle needs to be sufficiently small size, as the injection orifice in a nozzle is not blocked. Moreover, since a small pigment particle cannot sediment easily during preservation, it is convenient.

[0004] A pigment particle is conglomerate-izing or a state of aggregation at first. Therefore, in order to prevent condensation and sedimentation, it is required to distribute and stabilize a pigment. This pigment dispersibility affects what has the description of an ink jet print [ like / injection nature, a print property, optical density, etc. ] again.

[0005] The ink for ink jets is made using the variational method with which versatility differs. U.S. Pat. No. 5,026,427 shows the activity of a liquid jet interaction room on the occasion of preparation of the ink for the ink jets containing a pigment. U.S. Pat. No. 5,085,698 shows the activity of a media mill, a ball mill, a grinding machine, or a liquid interaction room to preparation of the water ink containing a pigment for ink jet printers. U.S. Pat. No. 4,597,794 shows preparation of the ink jet ink containing a pigment by a ball mill, the roll mill, the high-speed line mill, the homomixer, a Sand grinder, etc.

[0006] T. It is stated to the 386th page of "Paint Flow and Pigment Dispersion" written by Mr. [ C.Patton ], John Wiley & Sons, and 1979 annual publications that a pigment can be distributed using various approaches. A ball and a pebble mill, a high-speed disk impeller, a high-speed collision mill, 3-roll mill, a high-speed stone and a colloid mill, a sand mill, a batch grinding machine, etc. are contained in these.

[0007] the "roll mill" used in ink industry -- the vocabulary says 3-roll mill equipment. For example, in the 388th page of Patton Mr. work, a :3-roll mill belongs to the representation target of a roll mill used in coating and the ink industry in order to mash a pigment in a vehicle (it distributes). Although 4-roll mill and 5-roll mill are also manufactured, except for ink preparation, amplification of this 3-roll mill principle is not supported in the paint industry.

[0008] Moreover, it is with 3-fold roll mill and a single roll mill to be most ordinarily used in the case of grinding of :roller mill (called roll mill again) paint, if the 529th page of Nylan, "Modern Surface Coatings" of Sunderland both work, John Wiley & Sons, and 1979 annual publications is referred to, although the mill with the roller to five is also used.

[0009] On the other hand, in order to mix kneading of rubber, combination into [ various ] a component (an example, antioxidant), or different rubber of a type, it is widely used in rubber industry (therefore, called "2-roll rubber mill"), and 2-roll mill is \*\*\*\*\*. Such a mill consists of a cylindrical roll of the stainless steel of the parallel arranged and \*\*\*\*(ed) by one pair of horizontals, and this rotates it towards the inside to \*\*. The distance during the roll known as a "gap" is adjustable, and changes in [ the temperature and rotational speed of each roll ] independent similarly.

[0010] As a result of repeating an experiment and research, the ink for the ink jets containing a pigment which these people prepared from the dispersing element made using 2-roll mill found out having many properties

improved compared with other distributed techniques used until now in order to prepare the ink for ink jets including 3-roll mill or a "roll mill."

[0011]

[Summary of the Invention] This invention is : (a). 2-roll mill equipment is loaded with a pigment and a polymer dispersant.;

(b) Grind, obtain the dispersing element of a polymer dispersant and a pigment, and they are; and (c). The approach for preparing the water ink for the ink jets containing a pigment which consists of distributing this pigment dispersing element in an aqueous carrier medium and which has the improved property is offered. In another mode, this invention includes the water ink for the ink jets containing a pigment made by said approach.

[0012]

[Detailed Description of the Invention] The water ink for the ink jets containing a pigment consists of an aqueous carrier medium and a pigment dispersing element. The vocabulary a "pigment dispersing element" dispersing element [ which was used here ] Becoming means the pigment and the polymer dispersant. "Pigment" The becoming word means the insoluble coloring matter which is a particle-like gestalt.

[0013] It turned out that the ink made by the approach of this invention has the stress life (stress life) improved remarkably. This is one rule of thumb of the capacity for ink to maintain the degree of \*\*\*\*\* even with after [ fixed ] many injection, and the \*\*\*\* volume. The ink in which a stress life is inferior shows reduction of the degree of \*\*\*\*\*, or the volume with time amount, and produces loss of the optical density of ink. It turns out that the approach of this invention enables preparation of ink with an again more wide range pigment pair polymer ratio and the so-called "P/B ratio", and the versatility on the formula of the ink for ink jets and manufacture becomes larger.

[0014] [Pigment] Organic [ various ] and an inorganic pigment are conventionally known for independent or combination noting that they are suitable for preparation of the ink for ink jets, and they can use these also like the approach of this invention. The orifice of the nozzle used about any ink for the ink jets containing a pigment in order that a pigment particle may inject ink must be plugged up, or attention must be paid [ that it is small enough and ] so that it may not be made to get it blocked. said -- it carried out -- as -- a small pigment particle -- again -- the life of ink -- leading -- the stability of an important pigment dispersing element -- effect -- \*\*\*\* -- it is. The Brownian motion of a very small particle helps sedimentation prevention of a particle. Moreover, the activity of a particle small also for the highest color reinforcement is desirable.

[0015] The range of a useful grain size is about 0.005-15 microns. desirable -- the grain size of a pigment -- the range of 0.005-5 microns -- it should carry out -- further -- desirable -- 0.005-1 micron -- and it is 0.005-0.3 microns most preferably.

[0016] The selected pigment can do \*\* used by the shape of the letter of desiccation, or humidity. For example, a pigment is usually manufactured in an aqueous medium and the pigment to generate is obtained as a filter press cake which became wet with water. The filter press cake which can be chosen conveniently and which became wet with the desiccation pigment and water of typical marketing is shown in U.S. Pat. No. 5,085,698, and incorporates this publication into this description by reference.

[0017] The particle of a metal or a metallic oxide can also be used for operation of this invention. For example, the metal and the metallic oxide are suitable for preparation of the magnetic ink for ink jets. Pulverizing metal particles like the oxide of particle sizes, such as a silica, an alumina, and a titania, and copper, iron, steel, aluminum, and alloys etc. can be chosen according to a suitable application.

[0018] although ink can contain the pigment to about 30 % of the weight in the case of an organic pigment -- those for a great portion of thermal ink jet print -- general -- about 0.1- of all ink constituents -- it is about 0.1 - 8% of the weight of within the limits preferably 15% of the weight. When choosing an inorganic pigment, ink will tend to contain the pigment of high weight %, and may be about 75% from the ink which used the organic pigment. The inorganic pigment of this is because specific gravity is generally larger than an organic pigment.

[0019] [Polymer dispersant] Either anionic [ which was conventionally known as a thing suitable for using it for preparation of the ink for ink jets ], cationicity or the Nonion polymer is contained in the polymer dispersant which was suitable for operation of this invention. Such polymers can be a homopolymer, a copolymer, a branching polymer, a graft polymer, etc. These may be random or block polymer. AB, BAB, and an ABC block interpolymer are desirable polymer dispersants. But a desirable thing is an alkyl acrylic or methacrylic ester, and an amine at least. - It is AB, BAB, and the ABC block interpolymer which were guided from each monomer of the permuted acrylic or methacrylic ester.

[0020] AB and a desirable BAB block interpolymer, and its desirable preparation approach are shown in U.S. Pat. No. 5,085,698, and incorporate this into this description by reference. An ABC block interpolymer and its preparation approach are shown in/[ 07th ] United States patent application No. 838,181 of the application on February 20, 1992, and incorporate this into this description by reference.

[0021] B segment in an ABC block interpolymer is the hydrophobicity, Nonion nature homopolymer, hydrophobicity, or Nonion nature random interpolymer, and this carries out the work connected with a pigment. A

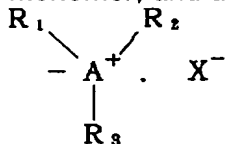
blocks is a hydrophilic homopolymer, hydrophilic random interpolymers, or those salts, and this is solvation-ized by the liquid medium and carries out the work which stabilizes a dispersing element according to the device three-dimensional and/or like ion. C block is usually alkylation Pori (oxyethylene) permutation (meta) acrylate, is the common organic water solubility auxiliary solvent and compatibility for the ink for ink jets, and gives dispersing element stability further.

[0022] Among the  $\text{:CH}_2\text{:CRC(O)O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{R}_1$  above-mentioned type whose desirable structures of C block monomer are as follows, R is  $-\text{H}$  or  $-\text{CH}_3$ , and  $\text{R}_1$  is  $\text{CaH}_{2a+1}$  (however, a 1-4), or  $\text{R}_1$  is phenyl, and; and n are 1-20. If some examples of these monomers are given, they will be ethoxyethyl methacrylate, butoxyethylmethacrylate, ethoxy triethyl glycol methacrylate, ethoxy polyethylene-glycol methacrylate (MW=200 of a polyoxyethylene segment), etc.

[0023] It is made from the partial saturation unit of ethylene nature, and is guided from the anionic unit on a monomer, and an anionic polymer useful within the limits of this invention is a general formula. - At least one consists of backbones for which it has  $\text{CO}_2\text{Z}$  or  $-\text{SO}_3\text{Z}$  (Z is chosen from the conjugate acid, the alkali-metal ion, the ammonium ion, and the tetra-alkylammonium ion of an organic base among a formula) and which have three or more suspension ionicity radicals preferably. Into an aqueous carrier medium, the number of suspension ionicity radicals should be sufficient number to make an anionic polymer into fusibility, and changes with the molecular weight of a polymer.

[0024] It becomes a useful anionic polymer from the homopolymer or copolymer by which A blocks was made from styrene, a maleic acid and a copolymer with the monoester, and AB block polymer from methyl methacrylate (MMA) or butyl methacrylate (BMA), and the thing which consists of the homopolymer or copolymer by which B blocks was made from the methacrylic acid (MAA) is included. Especially a desirable anionic polymer is AB block polymer of BMA//BMA/MAA (5// 2.5/5), MMA//MMA/MAA (10// 5/7.5), and BMA//MAA (10//10), 2 slashes show the partition during each block here, and 1 slash shows a random copolymer, and the numeric value shows the polymerization degree of each monomer.

[0025] It is made from the partial saturation unit of ethylene nature, and is guided from the cationic unit on a monomer, and a suitable cationic polymer is a general formula [\*\* 1].



the inside of a formula, and A -- N, P, or S -- it is --;  $\text{R}_1\text{--R}_3$  -- respectively -- independently -- H -- They are the alkyl of C1-C20, alkyl ether, the aryl of C1-C9, or alkyl aryl. however, the anion chosen from the group in which  $\text{R}_3$  does not exist, and which; and X become from halide, the conjugate base of an organic acid, and the conjugate base of an inorganic acid when A is S -- it is -- it consists of at least one piece which it has, and backbone which has more desirable suspension ionicity radicals than three pieces. Into an aqueous carrier medium, the number of suspension ionicity radicals should make the cationic polymer sufficient thing to consider as fusibility, and changes with the molecular weight of a polymer.

[0026] Desirable cationic polymers are the homopolymer of the dialkylamino ethyl methacrylate whose alkyl is butyl from methyl or the phosphate of a copolymer, and the tetra-permuted halogenide salt of aminoethyl methacrylate, and this tetra-permutation structure is guided from making dialkylamino ethyl methacrylate react with an alkylating agent like benzyl chloride. But a desirable cationic polymer is AB block polymer by A blocks made from the homopolymer or copolymer of methyl methacrylate (MMA) and butyl methacrylate (BMA), and B blocks created from the homopolymer or copolymer of dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) or diethylamino ethyl methacrylate. MMA//MMA/DMAEMA (especially the block polymer of 10// 5/7.5, and BMA//DMAEMA (10//10) is desirable, 2 slashes show the partition during each block here, and 1 slash shows a random copolymer, and, as for the numeric value, the polymerization degree of each monomer is shown.)

[0027] A polymer anionic [ above ] and cationic is well known to this contractor, and can be made by the approach of arbitration among the approaches of \*\*\*\*\* many. After carrying out a polymerization as it is and forming polymer structure, as for the monomer containing the free acid of an ionicity radical, it is desirable to change this radical into the salt. A phase (if required, chain transfer agent will be used) polymerization method, such as a free radical solution, an emulsion, a suspension, and bulk polymerization, etc. is included in the typical example which forms such a polymer. The thing of a graft form can be created by carrying out a graft on the polymer backbone which is based on copolymerization of the macro monomer made to form beforehand, or exists.

[0028] AB and BAB block polymer are made with sufficient convenience by phase polymerization method like anionic [ which is described in U.S. Pat. No. 4,508,880 ], or a group translocation polymerization, and are incorporated into this description by referring to this description. Thus, the formed polymer has the molecular weight controlled accurately, a block size, very narrow molecular weight distribution, etc. Less than 20,000, the

block polymer chosen on the occasion of operation of this invention has less than 10,000 number average molecular weight preferably, and is within the limits of 1,000–3,000 typically. Desirable block polymer has the number average molecular weight of 500–1500 within the limits about each A and B blocks.

[0029] The Kati Quan nature polymer which has phosphonium and a sulfonium radical is made by making a halogenation copolymer (for example, 2-BUROMO ethyl methacrylate) react preferably with the Tori permutation phosphine (for example, triphenyl phosphine) or JI permutation sulfide (for example, dimethyl sulfide). It depends for the amount of a polymer, and selection of a counter ion on other components of an ink constituent depending on the structure of a request of a polymer, molecular weight, other properties, etc. The salt of a polymer dispersant can be made later, before a pigment is distributed. A polymer can contain ionicity and a nonionic monomer.

[0030] a polymer dispersant -- criteria [ weight / of an ink constituent / total ] -- about 0.1 – 30% of the weight of the range -- it exists in about 0.1 – 8% of the weight of within the limits preferably. If there are too many amounts of a polymer, it will become difficult for the depth of shade of ink to become unsuitable and to hold desired ink viscosity again. If the distributed stability of a pigment particle has the inadequate abundance of a polymer, it will be influenced [ disadvantageous ].

[0031] [Aquosity carrier medium] An aquosity carrier medium consists of mixture of water (preferably deionized water) or water, and at least one sort of water-soluble organic solvents. About 65 – 99.5% of aquosity carrier media exists in about 80 – 95% of within the limits preferably on the basis of the total weight of ink. The typical example of a water-soluble organic solvent is shown in above-mentioned U.S. Pat. No. 5,085,698, and is well known for the technique concerned. Selection of the suitable mixture of water and a water-soluble organic solvent changes with the surface tension of a demand of a specific application, for example, a request, viscosity and the drying time of ink, classes of base which prints ink, etc.

[0032] The mixture of the water-soluble organic solvent and deionized water which have two hydroxyls preferably is [ at least one ] desirable as an aquosity carrier medium. The remainder (that is, 95– about 5%) of an aquosity carrier medium is usually a water-soluble organic solvent including about 5 to about 95% of water. A desirable rate is about 60 to about 95% of water on the basis of the total weight of an aquosity carrier medium.

[0033] [Other components] Ink can contain the component of others which are well known to this contractor. For example, since osmosis is made into max at the same time it changes surface tension, a surfactant can be used. However, this may destabilize the pigment dispersing element of the ink containing a pigment. Selection of a specific surfactant changes dramatically also with classes of base of the medium printed again. This contractor is expected to be able to select a suitable surfactant for the specific base used in the case of a print. At water color ink, 0.01 – 5% of surfactants can exist in 0.2 – 2% of amount preferably on the basis of the total weight of ink.

[0034] Since growth of a microorganism is prevented, a germicide can be used into an ink constituent. DovicidesR (Dow Chemical), NuoseptR (Huls America, Inc.), OmidinesR (Olin Corp.), NopcocidesR (Henkel Corp.), TroysansR (Troy Chemical Corp.), etc. are the examples of such a germicide. In addition, a sequestering agent like EDTA can be put in and a harmful operation of a heavy-metal impurity can also be removed. The known additive of others, such as an acrylic of a wetting agent, a viscosity controlling agent, and others or a non-acrylic polymer, can be added, and the various properties of an ink constituent can also be improved.

[0035] a [variational method] -- the manufacture approach of the water ink for the ink jets containing a pigment by this invention -- the (a) pigment and a polymer dispersant -- 2-roll mill equipment -- loading --; (b) grinding -- carrying out -- the dispersing element of a polymer dispersant and a pigment -- obtaining --; and (c) -- it consists of each process of \*\* which distributes this pigment dispersing element in an aquosity carrier medium. Although 2-roll mill can also be independently loaded with a pigment and a polymer dispersant, after mixing beforehand typically, they are added to a mill. This is performed by mixing a pigment with a solid polymer or mixing a pigment with a polymer solution.

[0036] A solvent can also be added in order to promote mixing and a grinding process. These solvents are solvents (150 degrees C or less of boiling points) of a low-boiling point preferably. This solvent is removable by evaporating either between grinding processes, before putting reserve mixture into a mill. There are i-propanol, ethanol, a methanol, 1-propanol, 1-butanol, an acetone, a methyl ethyl ketone, a tetrahydrofuran, toluene, ethyl acetate, butyl acetate, water, etc. in the typical low boiler which can be chosen. Desirable solvents are i-propanol and a tetrahydrofuran. The amount of the low boiler used changes with mixed processes. These solvents can be used by weight 0 to 10 times the level of a pigment, and, generally are used by 0.5 to 4 times of pigment weight.

[0037] Some retarder thinner (150 degrees C or more of boiling points) or plasticizer can also be made to exist during preliminary mixing and grinding. These retarder thinner or plasticizers can also be evaporated in a grinding process, and can also be made to remain in a pigment dispersing element. To the typical retarder thinner and the typical plasticizer which can be chosen, ethylene glycol, A diethylene glycol, a polyethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, Diethylene glycol

monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, glycerol, Propylene glycol, propylene glycol monomethyl ether, There are the propylene glycol monoethyl ether, dipropylene glycol, dipropylene glycol monomethyl ether, the dipropylene glycol monoethyl ether, propylene carbonate, and an n-methyl-2-pyrrolidone. Desirable retarder thinner is a diethylene glycol.

[0038] The class and daily dose of retarder thinner which are used change with a polymer constituent, a P/B ratio, grinding temperature, etc. When a high P/B ratio is desired and high grinding temperature is used, as for retarder thinner and a plasticizer, it is convenient to use together with the polymer dispersant which has high T<sub>g</sub>. These are 0 to 5 times the level of pigment weight, and are preferably used by zero to 1 time of pigment weight.

[0039] A P/B ratio is dependent on factors, such as a class of pigment, the surface characteristic of a pigment, effectiveness of a dispersant, and a presentation of a dispersing element. The range of a P/B ratio is 1/10 to 10/1, and its ratios from 1/2 to 3/1 are desirable. After loading 2-roll mill equipment with a solvent by the pigment, the dispersant, and the case, each component is ground together and the uniform dispersing element of a pigment and a polymer dispersant is made. Typically, one roll of 2-roll mill is held to temperature lower than the roll of another side. A grinding process is performed at the temperature of the range from a room temperature (25 degrees C) to 250 degrees C. Grinding temperature is the range from 25 degrees C to 150 degrees C preferably.

[0040] Although the gap during a roll can also be made grinding regularity in process, it is desirable to change a gap as grinding actuation is performed. The range of the specific gap for specific grinding actuation changes according to the class of the amount of the ingredient with which was determined experimentally and the mill was loaded, a desired P/B ratio and the selected dispersant, and/or pigment etc. Generally, the range of 5–30 mils (0.13–0.76mm) gap is suitable. It depends for the time amount taken to form a uniform dispersing element on the class of pigment, a P/B ratio, a polymer presentation, homogeneity extent of a request of a dispersing element obtained. The range of grinding time amount is 2 hours from 2 minutes, and typical grinding time amount is from 10 minutes before 30 minutes.

[0041] [Preparation of ink] The ink constituent of this invention is prepared from a pigment dispersing element like other ink constituents for ink jets. It is desirable to make the ink of the form generally condensed, and it makes it the thickness suitable for thinning this with suitable liquid next and using by the ink jet print system. By dilution, ink is adjusted and it is made the viscosity of the request for a specific application, a color, a hue, saturated concentration, and print region coat nature.

[0042] [Property of ink] Jet velocity, the separation distance of a drop, drop size, flow stability, etc. are greatly influenced with the surface tension and viscosity of ink. The ink for the ink jets containing a pigment suitable for using it by the ink jet print system should have the surface tension within the limits of about 30 dynes/cm – about 70 dynes/cm in the range of about 18 dynes/cm – about 70 dynes/cm, and a pan preferably in 20 degrees C. The viscosity which can be permitted is not size from 20–30cP, and is within the limits of abbreviation 1.0cP–abbreviation 10.0cP in 20 degrees C preferably.

[0043] As for ink, it is desirable to be blended so that it may have many physical properties which may be compatible with the drive frequency of a piezo element, the configuration of a nozzle, size, etc. about either driver voltage, pulse width, drop need mold equipment or continuation mold equipment, the radiation condition, i.e., the thermal ink jet printing equipment, of the large range. Ink has the storage stability which was excellent for a long period of time, and it does not carry out clogging in ink jet equipment. Ink fixation to image record ingredients [ like ], such as paper, cloth, and a film, can be performed promptly and easily. The printed ink image has a clear color tone, high concentration, and the outstanding water resisting property and light fastness-proof. Furthermore, ink does not corrode the components of the ink jet printing equipment in contact with this, and is nontoxic in no odor intrinsically.

[0044]

[Example] : which created the polymer used in each example by the following all directions methods -- the flask of 12l. of polymer 1:BMA//MAA(10//10) AB block copolymers -- a mechanical stirrer, a thermometer, N<sub>2</sub> vent pipe, a desiccation tube exhaust port, and addition -- the funnel was attached. Tetrahydrofuran (THF) 3750g and 7.4g of para xylene were put into this flask. Subsequently, catalyst and tetrabutylammonium m-chloro benzoate (1.0M solution in an acetonitrile, 3.0ml) was added. Initiator, 1, and 1-screw (trimethylsiloxy)-2-methylpropene 291.1g (1.25M) was poured in. Addition of ingredient I [tetrabutylammonium m-chloro benzoate, 1.0in acetonitrile M solution, and 3.0ml] was started, and it added over 150 minutes. In 0.0 minutes, Ingredient II [trimethylsilyl methacrylate and 1976g (12.5M)] started addition, and added it over 35 minutes. It is Ingredient III (addition of butyl methacrylate and 1772g(12.5M)) was started, and it added over 30 minutes.) in 80 minutes after the completion of addition of Ingredient II (99% or more of the monomer reacted).

[0045] As of 400 minutes, the 780g desiccation methanol was added in the above-mentioned liquid, and distillation was started. In the phase of the beginning of distillation, the 1300.0 g matter which has the boiling point 55 degrees C or less was picked out from the flask. The amount of theory of the methoxy trimethyl silane (BP=54 degree C) which should be taken out is 1144.0 g. The inside of the 2nd step also continued distillation

and the boiling point went up at 76 degrees C in the meantime. 5100g i-propanol was added all over the 2nd step of distillation. The 8007g solvent was removed in all. Thereby, they are 52.1% of butyl methacrylate// methacrylic acid by the solid-state at Mn 2400. 10// 10 AB block polymer was obtained.

[0046] the flask of 3l. of Polymer 2:BMA/MAA (10/10) random copolymers -- a mechanical stirrer, a thermometer, N2 vent pipe, a desiccation tube exhaust port, and addition -- the funnel was attached. THF 760g and 7.4g of para xylene were put into this flask. Subsequently, catalyst and tetrabutylammonium m-chloro benzoate (1.0M solution in an acetonitrile, 1.0ml) was added. Initiator, 1, and 1-screw (trimethylsiloxy)-2-methylpropene 58.2g (0.25M) was poured in. Addition of ingredient I [tetrabutylammonium m-chloro benzoate, 1.0M solution in an acetonitrile, and 2.0ml] was started, and it added over 150 minutes. In 0.0 minutes, Ingredient II [trimethylsilyl methacrylate 395.6g (2.5M) and butyl methacrylate 356.3g (2.5M)] started addition, and added it over 35 minutes.

[0047] As of 300 minutes, the 158g desiccation methanol was added in the above-mentioned liquid, and distillation was started. In the phase of the beginning of distillation, 300.0g of matter which has the boiling point 55 degrees C or less was picked out from the flask. The amount of theory of the methoxy trimethyl silane (BP=54 degree C) which should be taken out is 260.0g. The inside of the 2nd step also continued distillation and the boiling point went up at 76 degrees C. 716g i-propanol was added all over the 2nd step of distillation. The 1367g solvent was removed in all. Thereby, butyl methacrylate / methacrylic acid 10 / 10 random copolymer of 57.3% of solid-state parts was obtained by Mn 2400.

[0048] the flask of 12l. of Polymer 3:BMA/MMA//MAA(10/5//10) AB block copolymers -- a mechanical stirrer, a thermometer, N2 vent pipe, a desiccation tube exhaust port, and addition -- the funnel was attached. THF 3027g and 6.2g of para xylene were put into this flask. Subsequently, catalyst and tetrabutylammonium m-chloro benzoate (1.0M solution in an acetonitrile, 2.5ml) was added. Initiator 1 and 1-screw (trimethylsiloxy)-2-methylpropene 234.4g (1.01M) was poured in. Addition of ingredient I [tetrabutylammonium m-chloro benzoate (1.0M solution in an acetonitrile, 2.5ml)] was started, and it added over 150 minutes. In 0.0 minutes, Ingredient II [trimethylsilyl methacrylate 1580g (10.0M)] started addition, and added it over 30 minutes. Addition of Ingredient III [butyl methacrylate 1425g (10.0M) and methyl methacrylate 503g (5.0M)] was started, and it added over 30 minutes in 120 minutes after the completion of addition of Ingredient II (99% or more of the monomer reacted).

[0049] As of 320 minutes, the 650g desiccation methanol was added in the above-mentioned liquid, and distillation was started. In the phase of the beginning of distillation, the 1250.0 g matter which has the boiling point 55 degrees C or less was picked out from the flask. The amount of theory of the methoxy trimethyl silane (BP=54 degree C) which should be taken out is 1144.0 g. The inside of the 2nd step also continued distillation and the boiling point went up at 76 degrees C in the meantime. 1182g i-propanol was added all over the 2nd step of distillation. The 2792g solvent was removed in all. Thereby, AB block polymer of butyl methacrylate / methyl methacrylate// methacrylic acid of 50.5% of solid-state parts (BMA/MMA//MAA, 10/5//10) was obtained by Mn 2900.

[0050] Polymer 4:BMA//MMA/MAA (the flask of 10// 5 / 3l. of 10 AB block copolymers -- a mechanical stirrer, a thermometer, N2 vent pipe, a desiccation tube exhaust port, and addition -- the funnel was attached.) THF 1160g and 5.4g of para xylene were put into this flask. Subsequently, catalyst and tetrabutylammonium m-chloro benzoate (1.0M solution in an acetonitrile, 2.0ml) was added. Initiator 1 and 1-screw (trimethylsiloxy)-2-methylpropene 99.5g (0.43M) is poured in. Addition of ingredient I [tetrabutylammonium m-chloro benzoate (1.0M solution in an acetonitrile, 2.0ml)] was started, and it added over 160 minutes. In 0.0 minutes, Ingredient II [trimethylsilyl methacrylate 643.8g (4.1M) and methyl methacrylate 220g (2.2M)] started addition, and added it over 40 minutes. Addition of Ingredient III [butyl methacrylate 570g (4.01M)] was started, and it added over 30 minutes in 150 minutes after the completion of addition of Ingredient II (99% or more of the monomer reacted).

[0051] As of 320 minutes, a 288g desiccation methanol is added in the above-mentioned liquid, and distillation is started. Distillation was continued and the boiling point went up at 76 degrees C in the meantime. 707g i-propanol was added in all all over the 2nd step of distillation. The 962g solvent was removed in all. Thereby, AB block polymer of butyl methacrylate// methyl methacrylate / methacrylic acid of 45.1% of solid-state parts (BMA//MMA/MAA, 10// 5/10) was obtained by Mn 2900.

[0052] The example 1 black-pigment dispersing element was prepared by carrying out preliminary mixing of 200.0g (DegussaCorp., Allendale, NJ); diethylene-glycol 135.0g of polymer 1 191.9g;FW-18 black pigments, and the i-propanol 450.0g. Subsequently, 2-roll mill (Model XJF-S2637; Adalet Manufacturing Co., Cleveland, OH) was loaded with this reserve mixture, and it was processed for 45 minutes. At 150 degrees C, the temperature of one roll held low about 10 degrees C of rolls of another side. Thereby, the pigment dispersing element containing 53.1% [ of pigments ] and polymer 26.5% (P/B ratio = 2/1) and diethylene-glycol 20.4% was obtained.

[0053] Subsequently, it prepared by agitating [g / of deionized water / 160.1 ] 37.66g of pigment dispersing elements which obtained the water pigment concentrate which used the potassium hydroxide as a neutralizer as mentioned above with KOH 4.62g 45%, and mixing. As for the obtained pigment concentrate, 80-mol% of the acid radical from a polymer is neutralized by the potassium hydroxide, including 10% of pigment.



[0054] Ink was prepared by agitating the 35.0g of the above-mentioned pigment concentrates with 0.30g of diethylene-glycol 3.65 g;LiponicsR EG-1 (Lipo Chemicals, Inc., Patterson, NJ) 5.0 g;SilwetRL-77 (Union Carbide, Danbury, CT) 1.0g; germicides, and 56.05g of deionized water, and mixing. The ink which contained by this 3.5% of pigments, and BMA//MAA by which 80-mol % is neutralized with the potassium hydroxide, and 10// 10 polymer dispersant was obtained.

[0055] 10% water solution of AB block polymer neutralized example of contrast 1 added 27.83g of KOH 45% liquid to the 115.16g [ of 457.01g / of deionized water /, and polymer 1 solutions ] solution, and it prepared it by usually mixing for 2 to 3 hours until it turned into a uniform solution.

[0056] Subsequently, the pigment thick dispersing element was prepared by mixing 100g of neutralized polymer solutions with 80.0g of deionized water with 20.0g of FW-18 black pigments. The mini mill 100 (Eiger Machinery Inc., Bensenville, IL) was loaded with this mixture. Milling obtained the dispersing element of 10% of pigments by the P/B ratios 2/1 which carry out by 3500 RPM for 1 hour, measure with a Brook HEBUN BI-90 grain-size plan, and have the grain size of 144nm.

[0057] Subsequently, the ink containing 3.5% of pigments and 1.75% of polymer dispersants was prepared by agitating 35.0g of this pigment thick dispersing element with 0.3g [ of LiponicsR EG-1 5.0 g;SilwetR L-77 1.0g; germicides ]; diethylene-glycol 5.0g and 53.7g of deionized water.

[0058] Except having prepared the example of contrast 2 pigment thick dispersing element under the fluid pressure of 9,000-11,000psi, using a Micro fluidizer (Microfluidics Corp., Newton, MA) 5 times, the example 1 of contrast was repeated and the thick object of 10% of pigments which measure with a Brook HEBUN BI-90 grain-size plan, and have the grain size of 97nm was obtained.

[0059] The example of contrast 3 black-pigment dispersing element was prepared by carrying out preliminary mixing of the polymer 1 168.0g with 175.0g; diethylene-glycol 100g of FW-18 black pigments, and i-propanol 600.0g. Next, 3-roll mill was loaded with this mixture. Roll temperature was kept at 25 degrees C, and the gap during a roll was made into 2 mils. Mixture was processed by the passing method 3 times. Time [ 1st ] pass used the pressure of 0psi between each roll, and passed the roll. Next, mixture was returned on each roll and it was made to pass using the pressure of 50psi(s). Finally, mixture was covered over the 3rd mill and processed by the pressure of 100psi(s) between each roll. All the processing times were 1 hour.

[0060] Thereby, the pigment dispersing element containing diethylene-glycol 9.1% and i-propanol 61.9% was obtained 18.2% of pigments, and polymer 9.1% (P/B=2/1). The water pigment concentrate which used the potassium hydroxide as a neutralizer was obtained by agitating [ g / of deionized water / 85.0 ] the 100.0g of the above-mentioned pigment dispersing elements with KOH 4.9g 45%. Thereby, the water pigment concentrate by which 80-mol% of the acid radical of a polymer is neutralized with the potassium hydroxide was obtained, including 10% of pigment.

[0061] ink is prepared by doubling and agitating above-mentioned pigment concentrate 36.0g; diethylene-glycol 3.9g;LiponicsR EG-1 5.7 g;n-methyl pyrrolidone 0.9g and 53.5g of deionized water -- having -- 3.6% of pigments, and a potassium hydroxide -- 80-mol % -- the ink containing BMA//MAA 10// 1.8% of 10 polymer dispersants neutralized is obtained.

[0062] 200.0g of example 2 polymer 2 174.5g;FW-18 black pigments; the example 1 was repeated except having loaded 2-roll mill with the mixture which consists of diethylene-glycol 135.0g and i-propanol 450.0g.

[0063] It was filled up with each ink which carried out test-method preparation into the pen, and it was examined by the method of examining the usual heat ink jet. Durable ink (robust ink) must carry out fixed actuation through the life of a pen. :a. for which the following approaches were used Each ink which is 45ml is put in into the pen of the Deskjet style of the low drop volume.

b. Measure the initial velocity and the volume of the liquid ink drop injected from a pen under ordinary print conditions.

c. Continue injection of a pen until 20 million grains of ink is discharged from each nozzle.

d. Measure the rate and volume of a liquid ink drop again.

[0064] A result is shown in a table 1. The ink permitted has lowering of a rate or the volume smaller than 15%.

[A table 1]

例	液 滴 速 度			液 滴 容 積		
	初期	最終	%△	初期	最終	%△
実施例 1	12.0	12.0	0%	80.0	80.0	0%
対照例 1	12.0	9.0	-25%	75.0	55.0	-26%
対照例 2	12.0	9.2	-23%	75.0	70.0	-7%
対照例 3	10.3	8.8	-15%	63.0	54.0	-14%

[0065] The pigment dispersing element of example 3 yellow was prepared by doubling polymer 3 197.2g, 200g [ of SAMBU light Y-17 yellow pigments ] (Sun Chemical Corp., Cincinnati, OH), and diethylene-glycol 55.0g, and i-

propanol 135g, and mixing. Subsequently, 2-roll mill was loaded with this mixture, and it was processed for 25 minutes. Temperature of one roll was made into 120 degrees C, and about 10 degrees C of rolls of another side held it low. The pigment dispersing element which contained 60% [ of pigments ], polymer 30% (P/B=2/1), and diethylene-glycol 10% by this was obtained. The water pigment thick object which uses a potassium hydroxide as a neutralizer is prepared by mixing with 162.42g of deionized water 33.36g of pigment dispersing elements obtained above to KOH 4.22g 45%. 90-mol% of the acid radical of a polymer obtained the water pigment thick object neutralized with the potassium hydroxide, including 10% of pigments which measure with a Brook HEBUN BI-90 grain-size plan by this, and have the grain size of 157nm.

[0066] 118.81 g, KOH 25.84g and 455.35g of deionized water were doubled 45%, it mixed for 2 to 3 hours, and 10% solution of example of contrast 4 polymer 3 aquosity of neutralized AB block polymer was usually prepared until the uniform solution was obtained. Next, the pigment thick dispersing element was prepared by 20.0g of Y-100.0g [ of this neutralized polymer solution ], and SAMBU light 17 pigments, and 80.0g of deionized water. The Micro fluidizer (Microfluidics Corp., Newton, MA) was made to pass this mixture 5 times under the fluid pressure of 9,000-11,000psi, and the thick object of 10% of pigments which measure with a Brook HEBUN BI-90 grain-size plan, and have the grain size of 395nm was obtained.

[0067] The test-method pigment thick object was diluted with deionized water to 5% of solid-state parts, and was put in into the 100ml cylinder with inclination. The situation of a dispersing element was observed to 1 previous month the one-week back. A result is shown in a table 2.

[A table 2]

試 料	粒子サイズ	沈 降 状 況		
		初期	1週	1ヶ月
実施例 3	157nm	なし	なし	なし
対照例 4	395nm	なし	++	++

Although there was no evidence of sedimentation even after the preservation for one month in the sample of an example 3, the sample of the example 4 of contrast had sedimentation of a remarkable quantity of a pigment in the bottom of a cylinder after [ small ] one week against this. One month after, in addition to the thick layer of the pigment of the bottom of a cylinder, the transparent layer which does not contain a pigment in 15ml of a cylinder crowning was seen.

[0068] The pigment dispersing element of example 4 black was prepared by mixing polymer 4 315.0g with 150.0g [ of FW-200 black pigments ] (Degussa Corp., Allendale, NJ), and diethylene-glycol 75.0g, and i-propanol 75.0g. Subsequently, 2-roll mill was loaded with this mixture, and it was processed for 30 minutes. One roll temperature held low about 10 degrees C of 148 degrees C of rolls of another side. The pigment dispersing element which contained 49% [ of pigments ], polymer 49% (P/B=1/1), and diethylene-glycol 2% by this was obtained. Next, the watercolor pigment thick object using the potassium hydroxide as a neutralizer was prepared 20.0g of said pigment dispersing elements by doubling and agitating KOH 4.0g and 66.0g of deionized water 45%. The watercolor pigment thick object which has 90 mol % of polymer acid radicals neutralized with the potassium hydroxide was obtained including 10.9% of pigments which measure with a Brook HEBUN BI-90 grain-size plan by this, and have the grain size of 100nm.

[0069] 10% aquosity solution of AB block polymer neutralized by 90-mol % of level by example of contrast 5KOH doubled polymer 4 133.0g, 45% KOH 25.85g, and 441.15g of deionized water, and it prepared it by usually mixing for 2 to 3 hours until it turned into a uniform solution. Next, the pigment thick dispersing element was prepared by 100.0g of this neutralized polymer solution, 20.0g of FW-200 pigments, and 80.0g of deionized water. Subsequently to the mini-mill 100 (Eiger Machinery Inc., Bensenville, IL), it loaded with this mixture. Milling was performed by 3500 RPM for 1 hour, and obtained the dispersing element of 10% of pigments by the P/B ratios 2/1 which measure with a Brook HEBUN BI-90 grain-size plan, and have the grain size of 130nm.

[0070] In order to evaluate the difference of the distributed stability between the dispersing element obtained from the test-method 2-roll mill, and the thing obtained from the media mill, and to make both dispersing elements into 1% of pigment concentration, it added to the various solvents shown in a table 3. It has separated into homogeneity and the pigment particle which evaluated distributed stability using the following criteria and of which :distribution was done has a clear Brownian motion of a particle. Although the pigment particle condensation-ized partly is separated, it is not moving (there is no clear evidence of Brownian motion). The condensation-ized pigment particle is conglomerate-ized to altitude, and big space is between each padding.

[0071]

[A table 3]

<u>溶 剤</u>	<u>実施例 4</u>	<u>対照例 4</u>
水	分散した	分散した
DEG	分散した	分散した
水/TBH	分散した	凝集化した
水/BCB	分散した	凝集化した
水/BCS	分散した	凝集化した

DEG=ジエチレングリコール

水/TBH=80/20 水/トリ  
エチレングリコール  
モノブチルエーテル

水/BCB=80/20 水/ブチ  
ルカルビトール

水/BCS=80/20 水/ブチ  
ルセロソルブ

[0072] As mentioned above, although this invention was explained to the detail, this invention can summarize and show this according to the following embodiment further.

1.(a) Load 2-roll milling equipment with a pigment and a polymer dispersant, and it is; (b). It grinds, the dispersing element of a pigment and a polymer dispersant is obtained, and they are; and (c). The preparation approach of the water ink for the ink jets containing a pigment which consists of a process which distributes this pigment dispersing element in an aqueous carrier medium of having the improved property.

2. Approach given in the preceding clause 1 with which pigment and polymer dispersant are beforehand mixed in advance of process (a).

3. Approach given in the preceding clause 1 in which solvent or plasticizer exists at process (a).

4. Approach given in the preceding clause 3 which has the boiling point when solvent is lower than 150 degrees C.

5. Approach given in the preceding clause 4 in which solvent exists by 0 to 10 times as many daily dose as pigment weight. [0073] 6. Approach given in the preceding clause 3 which has the boiling point when solvent or plasticizer is more expensive than 150 degrees C.

7. Approach given in the preceding clause 6 in which solvent or plasticizer exists by weight 0 to 5 times amount of pigment.

8. Approach given in the preceding clause 1 to which process (b) is carried out at temperature of within the limits from 25 degrees C to about 250 degrees C.

An approach given in the preceding clause 8 both whose rolls of a 9.2-roll mill are the same temperature.

An approach given in the preceding clause 8 which is the thing of the temperature from which two rolls of a 10.2-roll mill differ.

[0074] 11. An approach given in the preceding clause 1 to which a process (b) is carried out in 2 - 120 minutes.

12. An approach given in the preceding clauses 1 or 2 for which a pigment has the grain size of 0.005-1 micron.

13. An approach given in the preceding clause 1 chosen from the group which a polymer dispersant becomes from a homopolymer, a copolymer, a block interpolymer, branched polymer, and a graft polymer.

14. An approach given in the preceding clause 13 chosen from the group which a block interpolymer becomes from AB, BAB, and an ABC block interpolymer.

15. An approach given in the preceding clause 1 whose aqueous carrier medium is the mixture of water or water, and at least one sort of water-soluble organic solvents.

[0075] 16. An approach given in the preceding clause 15 in which an aqueous carrier medium exists in 65 - 99.5% of amount on the basis of the total weight of ink.

17. An approach given in the preceding clause 1 in which a pigment exists in the amount to 30% on the basis of the total weight of ink.

18. An approach given in the preceding clause 1 in which a polymer dispersant exists in 0.1 - 30% of amount on the basis of the total weight of ink.

19. Water ink for the ink jets containing a pigment made by the approach of the preceding clause 1. 20. Water ink for ink jets made by the approach of the preceding clause 14.

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157954

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 9 D 11/00

識別記号

P S Z

庁内整理番号

7415-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-207579

(22)出願日 平成5年(1993)8月23日

(31)優先権主張番号 9 3 5 0 4 9

(32)優先日 1992年8月25日

(33)優先権主張国 米国(U S)

(71)出願人 390023674

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
アンド・カンパニー

E. I. DU PONT DE NEMO  
URS AND COMPANY

アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ  
ントン、マーケット・ストリート 1007

(72)発明者 アーサー・チャールズ・シヨー

アメリカ合衆国ペンシルベニア州19331、  
コンコードビル、ビー・オー・ボックス  
789

(74)代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改良された特性を有するインクジェット用インクの調製方法

(57)【要約】

【目的】 改良された特性を有する水性の顔料入りイン  
クジェット用インクの調製方法の提供。

【構成】 (a)顔料とポリマー分散剤とを2-ローラゴ  
ムミリング装置に装填し；(b)ポリマー分散剤と顔料と  
の分散体を得るためにミリングし；そして(c)この分散  
体を水性キャリア媒体中に分散する、の各工程から構  
成される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 顔料とポリマー分散剤とを2-ロールミリング装置に装填し；

(b) 磨砕して顔料とポリマー分散剤との分散体を得；そして

(c) この顔料分散体を水性キャリアー媒体中に分散させる工程からなる、改良された特性を有する水性の顔料入りインクジェット用インクの調製方法。

【請求項2】 溶剤または可塑剤が工程(a)で存在する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 ポリマー分散剤がホモポリマー、コポリマー、ブロックインターポリマー、分岐ポリマーおよびグラフトポリマーよりなる群から選ばれたものである、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 水性キャリアー媒体が水もしくは水と少なくとも1種の水溶性有機溶媒との混合物である、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 請求項1の方法により作られた水性の顔料入りインクジェット用インク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】本発明は水性のインクジェット用インクの調製方法に関し、さらに詳細には2-ロールゴム用ミリング装置を使用する水性のインクジェット用インクの調製方法に関するものである。

## 【0002】

【背景技術】インクジェットプリントは、デジタル信号に応じて紙または透明フィルムのような基体上に付着させるインクの小滴を作るノンインパクトな方法である。インクジェットプリンター、特に熱またはバブルジェットの液滴-需要型(drop-on-demand)プリンターは、オフィスまたは家庭用のパーソナルコンピューター用出力として広く応用されている。

【0003】熱インクジェットプリンターはプリント媒体に向けてインクの小滴を射出するために、それぞれに抵抗エレメントを収納している複数のノズルを用いている。ノズル開口は典型的には直径約40～60μmである。プリンターの適切な作動のために、インクジェット用のインクはこれらの小さな開口をふさいだりまたは目詰まりさせないことが肝要である。特に顔料入り(pigmented)インクジェット用インクでは顔料粒子はノズル中の射出オリフィスをつまらせないように充分小さなサイズであることが必要である。また小さな顔料粒子は保存中に沈降しにくいため好都合である。

【0004】顔料粒子は最初は集塊化または凝集状態である。従って、凝集と沈降とを防止するために顔料を分散させかつ安定化させることが必要である。この顔料分散性はまた、射出性、プリント特性、光学密度、などのようなインクジェットプリントの特徴のあるものに影響を及ぼす。

【0005】インクジェット用インクは種々の異なる分散法を使用して作られている。米国特許第5,026,427号は、顔料入りインクジェット用インクの調製に際して、液体ジェット相互作用室の使用を示している。米国特許第5,085,698号は、インクジェットプリンター用の水性の顔料入りインクの調製にメディアミル、ボールミル、磨砕機、または液体相互作用室の使用を示している。米国特許第4,597,794号はボールミル、ロールミル、高速ラインミル、ホモミキサー、サンドグラインダーなどによる顔料入りインクジェットインクの調製を示している。

【0006】T. C. Patton氏著の“Paint Flow and Pigment Dispersion”, John Wiley & Sons, 1979年刊の第386頁には種々の方法を用いて顔料を分散させることができることが述べられている。これらにはボールおよびペブルミル、高速ディスクインペラー、高速衝突ミル、3-ロールミル、高速ストーンおよびコロイドミル、サンドミル、およびバッチ磨砕機などが含まれる。

【0007】インク産業において用いられている“ロールミル”なる用語は3-ロールミル装置を言う。たとえば、Patton氏著の第388頁では：3-ロールミルはベヒクル中に顔料をすりつぶす(分散する)ため、コーティングおよびインク業界で用いられるロールミルの代表的のものである。4-ロールミルと5-ロールミルも製作されているが、インク調製を除いてこの3-ロールミル原則の拡大はペイント業界において支持されてはいない。

【0008】また、NylanとSunderland両氏著の“Modern Surface Coatings”, John Wiley & Sons, 1979年刊の第529頁を参照すると：ローラーミル(またロールミルとも呼ばれる)ペイントの磨砕の際もっとも普通に用いられているのは、5つまでのローラーをもつミルも利用されているけれども、3重ロールミルと単一ロールミルとである。

【0009】一方、2-ロールミルはゴムの混練、各種成分(例、酸化防止剤)中への配合、または異なるタイプのゴムを混合するためにゴム産業で広く用いられ(従って“2-ロールゴムミル”と呼ばれる)ている。このようなミルは1対の水平に配置され、隔置された平行のステンレススチールの円筒状ロールからなり、これは互に内側に向けて回転する。“ギャップ”として知られるロール間の距離は可変であり、同様に各ロールの温度と回転速度も独立的に変化する。

【0010】実験と研究を重ねた結果、本出願人は2-ロールミルを用いて作った分散体から調製した顔料入りインクジェット用インクは、3-ロールミルまたは“ロールミル”を含めたインクジェット用インクを調製するためこれまで用いられていた他の分散技術と比べて改良された諸特性をもつことを見出した。

【0011】

【発明の要点】本発明は：

(a) 顔料とポリマー分散剤を２ロールミル装置に装填し；

(b) 磨砕してポリマー分散剤と顔料との分散体を得；そして

(c) この顔料分散体を水性キャリアー媒体中に分散させる

ことからなる、改良された特性を有する水性の顔料入りインクジェット用インクを調製するための方法を提供することである。別の態様では、本発明は前記方法により作られた水性の顔料入りインクジェット用インクを包含する。

【0012】

【発明の具体的説明】水性の顔料入りインクジェット用インクは水性キャリアー媒体と顔料分散体とから構成される。ここで用いた「顔料分散体」なる用語は顔料とポリマー分散剤を意味している。「顔料」なる語は粒子状の形態である不溶性の着色材を意味している。

【0013】本発明の方法により作られたインクは著しく改善されたストレスライフ (stress life) を有することがわかった。これはインクが多数回の射出後も一定の落滴速度と落滴容積とを維持する能力の一つの目安である。ストレスライフの劣るインクは時間とともに落滴速度または容積の減少を示し、インクの光学的濃度の損失を生ずる。本発明の方法はまたより広範囲のピグメント対ポリマー比、いわゆる“P/B比”をもつインクの調製を可能にすることがわかり、インクジェット用インクの処方および製造上の融通性がより大きくなる。

【0014】〔顔料〕種々の有機および無機顔料が、単独または組合わせてインクジェット用インクの調製に好適であるとして従来知られており、これらは本発明の方法にも同様に使用することができる。どのような顔料入りインクジェット用インクについても、顔料粒子はインクを射出するため用いられるノズルのオリフィスをふさいだりまたは詰まらせたりしないように、十分に小さなものであるよう注意を払わねばならない。前記したように、小さな顔料粒子はまたインクの寿命を通じて重要である顔料分散体の安定性に影響をもっている。微少な粒子のブラウン運動は粒子の沈降防止を助ける。また最高の色強度のためにも小さな粒子の使用が望ましい。

【0015】有用な粒子サイズの範囲はほぼ0.005～15ミクロンである。好ましくは、顔料の粒子サイズは0.005～5ミクロンの範囲とすべきで、さらに好ましくは0.005～1ミクロンそして、もっとも好ましくは0.005～0.3ミクロンである。

【0016】選択された顔料は乾燥状または湿潤状で使用するができる。たとえば、顔料は通常水性媒体中で製造され、生成する顔料は水で湿ったプレスケーキとして得られる。好都合に選択することのできる、代表的な市販の乾燥顔料と水で湿ったプレスケーキは米国特許第

5,085,698号中に示されており、参照によりこの記載を本明細書中に組入れる。

【0017】金属または金属酸化物の微粒子も本発明の実施のため使用することができる。たとえば、金属および金属酸化物はインクジェット用の磁気インクの調製に好適である。シリカ、アルミナ、チタニアなどのような微粒子サイズの酸化物、および銅、鉄、スチール、アルミニウムおよび合金類のような微粉碎金属粒子などを適切な用途に応じて選択することができる。

10 【0018】有機顔料の場合、インクはほぼ30重量%までの顔料を含有することができるが、大部分の熱的インクジェットプリント用には、一般に全インク組成物のほぼ0.1～15重量%、好ましくは0.1～8重量%の範囲内である。無機顔料を選択する場合、インクは有機顔料を使用したインクよりも高い重量%の顔料を含む傾向があり、ほぼ75%になる場合もある。これは無機顔料が一般に有機顔料よりも比重が大きいからである。

20 【0019】〔ポリマー分散剤〕本発明の実施のために適したポリマー分散剤には、インクジェット用インクの調製に使用するのに適したものととして従来知られたアニオン性、カチオン性またはノニオンポリマーのいずれかが含まれる。このようなポリマーはホモポリマー、コポリマー、分枝ポリマーおよびグラフトポリマーなどであることができる。これらはランダムまたはブロックポリマーであってもよい。A B、B A BおよびA B Cブロックインターポリマーが好ましいポリマー分散剤である。もっとも好ましいものは少なくともアルキルアクリルまたはメタクリル酸エステルおよびアミン置換したアクリルまたはメタクリル酸エステルの各モノマーから誘導されたA B、B A BおよびA B Cブロックインターポリマーである。

30 【0020】好ましいA BおよびB A Bブロックインターポリマーとその調製方法とは、米国特許第5,085,698号中に示されており、これを参照により本明細書中に組入れる。A B Cブロックインターポリマーとその調製方法は、1992年2月20日付願の米国特許出願第07/838,181号中に示されており、これを参照により本明細書中に組入れる。

40 【0021】A B Cブロックインターポリマー中のBセグメントは、疎水性またはノニオン性ホモポリマーあるいは疎水性またはノニオン性ランダムインターポリマーであり、これは顔料と結びつく働きをする。Aブロックは親水性ホモポリマーまたは親水性ランダムインターポリマーあるいはそれらの塩であり、これは液体媒体により溶媒和化されそして立体的および／またはイオ的な機構により分散体を安定化させる働きをする。Cブロックは通常アルキル化ポリ(オキシエチレン)置換(メタ)アクリレートであり、インクジェット用インクのため50 の一般的な有機水溶性補助溶剤と相溶性であり更に分

散体安定性を与えるものである。

【0022】Cブロックモノマーの好ましい構造は以下のものである：



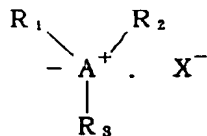
上記式中、Rは—Hまたは—CH<sub>3</sub>であり；R<sub>1</sub>はC<sub>6</sub>H<sub>2a+1</sub>（ただしaは1～4）であるかまたはR<sub>1</sub>はフェニルであり；そしてnは1～20である。これらのモノマーの例をいくつか挙げれば、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、エトキシトリエチルグリコールメタクリレートおよびエトキシポリエチレングリコールメタクリレート（ポリオキシエチレンセグメントのMW＝200）などである。

【0023】本発明の範囲内で有用なアニオン性ポリマーは、エチレン性の不飽和単位から作られ、かつモノマー上のアニオン性単位から誘導されそして一般式—CO<sub>2</sub>Zまたは—SO<sub>3</sub>Z（式中、Zは有機塩基の共役酸、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオンおよびテトラアルキルアンモニウムイオンから選ばれる）を有する少なくとも1つ、好ましくは3つ以上の懸垂イオン性基を有するバックボーンから構成される。懸垂イオン性基の数は、水性キャリア媒体中にアニオン性ポリマーを可溶性にするのに十分な数であるべきであり、ポリマーの分子量によって変化する。

【0024】有用なアニオン性ポリマーにはスチレンとマレイン酸およびそのモノエステルとのコポリマー、AブロックポリマーでAブロックがメチルメタクリレート（MMA）またはブチルメタクリレート（BMA）から作られたホモポリマーまたはコポリマーからなりそしてBブロックがメタクリル酸（MAA）から作られたホモポリマーまたはコポリマーからなるもの、を含んでいる。特に好ましいアニオン性ポリマーはBMA//BMA/MAA（5//2.5//5）、MMA//MMA/MAA（10//5//7.5）、およびBMA//MAA（10//10）のABブロックポリマーであり、ここで2本スラッシュは各ブロック間の区分を示し、1本スラッシュはランダムコポリマーを示し、そして数値は各モノマーの重合度を示している。

【0025】適当なカチオン性ポリマーはエチレン性の不飽和単位から作られ、かつモノマー上のカチオン性単位から誘導され、そして一般式

【化1】



（式中、AはN、PまたはSであり；R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>はそれぞれ独立してH、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のアルキルまたはアルキルエーテル、またはC<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>のアリールまたはアルキルアリールであり、ただしAがSの場合R<sub>3</sub>は存在しないもの

であり；そしてXはハライド、有機酸の共役塩基、および無機酸の共役塩基よりなる群から選ばれるアニオンである）を有する少なくとも1個、好ましくは3個より多い懸垂イオン性基を有するバックボーンから構成される。懸垂イオン性基の数は、水性キャリア媒体中にカチオン性ポリマーを可溶性とするに充分なものとすべきであり、ポリマーの分子量により変化する。

【0026】好ましいカチオン性ポリマーは、アルキルがメチルからブチルである、ジアルキルアミノエチルメタクリレートのホモポリマーまたはコポリマーのリン酸塩、およびテトラ置換したアミノエチルメタクリレートのハロゲン化物塩で、このテトラ置換構造はジアルキルアミノエチルメタクリレートをベンジルクロライドのようなアルキル化剤と反応させることから誘導されたものである。もっとも好ましいカチオン性ポリマーは、メチルメタクリレート（MMA）とブチルメタクリレート

（BMA）のホモポリマーまたはコポリマーから作られたAブロックと、ジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEMA）またはジエチルアミノエチルメタクリレートのホモポリマーまたはコポリマーから作成されたBブロックとによるABブロックポリマーである。MMA//MMA/DMAEMA（10//5//7.5およびBM A//DMAEMA（10//10）のブロックポリマーが特に好ましく、ここで2本スラッシュは各ブロック間の区分を示し、1本スラッシュはランダムコポリマーを示し、そして数値は各モノマーの重合度を示している。

【0027】前記のアニオン性およびカチオン性のポリマーは、当業者によく知られている多くの方法のうち任意の方法で作ることができる。イオン性基の遊離酸を含むモノマーはそのまま重合させ、ポリマー構造が形成された後該基をその塩に変換することが好ましい。このようなポリマーを形成する典型的な例にはフリーラジカル溶液、エマルジョン、サスペンション、バルク重合など（必要ならば、連鎖移動剤を使用する）、または段階重合法などが含まれる。グラフト形のものはいくつか形成させたマクロモノマーの共重合によるか、または存在しているポリマーバックボーン上にグラフトすることにより作成することができる。

【0028】ABおよびBABブロックポリマーは、米国特許第4,508,880号中で述べられているようなアニオン性またはグループ転移重合のような、段階重合法により都合よく作られ、この記述を参照することにより本明細書中に組入れる。このようにして形成されたポリマーは適確に制御された分子量、ブロックサイズおよび非常にせまい分子量分布などをもつ。本発明の実施に際し選択されるブロックポリマーは20,000未満、好ましくは10,000未満の数平均分子量をもち、典型的には1,000～3,000の範囲内である。好ましいブロックポリマーは各AおよびBブロックについて、500～1500の範囲内の数平均分子量を有してい

る。

【0029】ホスホニウムおよびスルホニウム基を有するカチオン性ポリマーは、好ましくはハロゲン化コポリマー（例えば、2-ブプロモエチルメタクリレート）をトリ置換ホスフィン（例えば、トリフェニルホスフィン）またはジ置換サルファイド（例えば、ジメチルサルファイド）と反応させることにより作られる。ポリマーの量と対イオンの選択はポリマーの所望の構造、分子量およびその他の特性などに依存し、またインク組成物の他の成分に依存する。ポリマー分散剤の塩は顔料が分散される前または後で作ることができる。ポリマーはイオン性及び非イオン性モノマーを含むことができる。

【0030】ポリマー分散剤はインク組成物の全重量を基準にほぼ0.1〜30重量%の範囲、好ましくはほぼ0.1〜8重量%の範囲内に存在する。ポリマーの量が多過ぎると、インクの色濃度が不適切となりまた所望のインク粘度を保持するのが困難となる。顔料粒子の分散安定性はポリマーの存在量が不十分であれば不利な影響を受ける。

【0031】〔水性キャリア媒体〕水性キャリア媒体は水（好ましく脱イオン水）または水と少なくとも1種の水溶性有機溶剤の混合物からなる。水性キャリア媒体はインク的全重量を基準にほぼ65〜99.5%、好ましくはほぼ80〜95%の範囲内に存在する。水溶性有機溶剤の代表的な例は前出の米国特許第5,085,698号中に示されており、また当該技術では良く知られたものである。水と水溶性有機溶剤の適当な混合物の選定は特定の用途の要求、例えば所望の表面張力と粘度、インクの乾燥時間、およびインクをプリントする基体の種類などによって異なる。

【0032】少なくとも1つ、好ましくは2つのヒドロキシル基をもつ水溶性有機溶剤と脱イオン水との混合物が水性キャリア媒体として好ましい。水性キャリア媒体は普通約5%から約95%の水を含み、残部（つまり95〜約5%）は水溶性有機溶剤である。好ましい割合は水性キャリア媒体の全重量を基準にほぼ60%から約95%の水である。

【0033】〔その他成分〕インクは当業者によく知られているその他の成分を含有することができる。たとえば、表面張力を変えると同時に浸透を最大にするため界面活性剤を用いることができる。しかしながら、これは顔料入りインクの顔料分散体を不安定化することもある。特定の界面活性剤の選定はまたプリントされる媒体の基体の種類によっても大いに異なる。当業者はプリントの際に使用される特定の基体のため適切な界面活性剤を選定できるものと期待される。水性インクでは、界面活性剤はインク的全重量を基準に0.01〜5%、好ましくは0.2〜2%の量で存在することができる。

【0034】微生物の成長を阻止するためインク組成物中に殺菌剤を用いることができる。Dowicides<sup>®</sup> (Dow Ch

emical)、Nuosept<sup>®</sup> (Huls America, Inc.)、Omidines<sup>®</sup> (Olin Corp.)、Nopcocides<sup>®</sup> (Henkel Corp.) および Troysans<sup>®</sup> (Troy Chemical Corp.) などがそのような殺菌剤の実例である。これに加え、EDTAのような金属イオン封鎖剤を入れて重金属不純物の有害な作用を除くこともできる。湿潤剤、粘度調整剤およびその他のアクリルまたは非アクリル性のポリマーなどのようなその他の既知添加剤を加えてインク組成物の各種特性を改良することもできる。

【0035】〔分散法〕本発明による水性の顔料入りインクジェット用インクの製造方法は、(a) 顔料とポリマー分散剤を2-ロールミル装置に装填し；(b) 磨砕してポリマー分散剤と顔料の分散体を得；そして(c) この顔料分散体を水性キャリア媒体中に分散させる、の各工程からなる。顔料とポリマー分散剤とは2-ロールミルに別々に装填することもできるが、典型的には予め混合してからミルに加える。これは顔料を固体のポリマーと混合するか、または顔料をポリマー溶液と混合することにより行われる。

【0036】混合および磨砕プロセスを促進するために溶剤を添加することもできる。好ましくはこれらの溶剤は低沸点の溶剤（沸点150℃以下）である。この溶剤は、ミルに予備混合物を入れる以前または磨砕プロセスの間のいずれかに、蒸発させることにより除去できる。選択しうる代表的な低沸点溶剤にはi-プロパノール、エタノール、メタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、トルエン、エチルアセテート、ブチルアセテート、および水などがある。好ましい溶剤はi-プロパノールとテトラヒドロフランである。用いられる低沸点溶剤の量は混合のプロセスによって異なる。これらの溶剤は顔料重量の0〜10倍のレベルで使用することができ、一般に顔料重量の0.5〜4倍で用いられる。

【0037】若干の高沸点溶剤（沸点150℃以上）または可塑剤を予備混合および磨砕中に存在させることもできる。これらの高沸点溶剤または可塑剤は磨砕プロセスで蒸発させることもでき、また顔料分散体中に残留させることもできる。選択しうる代表的な高沸点溶剤および可塑剤にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、グリセロール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレンカーボネート、およびn-メチル-2-ピロリド



ンがある。好ましい高沸点溶剤はジエチレングリコールである。

【0038】用いられる高沸点溶剤の種類と分量はポリマー組成物、P/B比、および磨砕温度などにより異なる。高沸点溶剤および可塑剤は、高いP/B比が望まれ、そして高い磨砕温度が用いられる場合、高いTgを有するポリマー分散剤と一緒に用いるのが好都合である。これらは顔料重量の0～5倍のレベルで、好ましくは顔料重量の0～1倍で使用される。

【0039】P/B比は顔料の種類、顔料の表面特性、分散剤の効率、および分散体の組成などのようなファクターに依存する。P/B比は1/10から10/1の範囲であり、1/2から3/1までの比率が好ましい。顔料、分散剤および場合により溶剤を2-ロールミル装置に装填した後、各成分と一緒に磨砕して顔料とポリマー分散剤の均一な分散体を作る。典型的には2-ロールミルの一方のロールは他方のロールよりも低い温度に保持する。磨砕工程は室温(25℃)から250℃までの範囲の温度で行われる。好ましくは磨砕温度は25℃から150℃までの範囲である。

【0040】ロール間のギャップは磨砕工程中一定にしておくこともできるが、磨砕操作が行われるにつれギャップを変えることが好ましい。特定の磨砕操作のための特定のギャップの範囲は実験的に決定され、そしてミルに装填した材料の量、所望のP/B比および選択された分散剤および/または顔料の種類などによって変わる。一般に、5～30ミル(0.13～0.76mm)のギャップの範囲が適切である。均一な分散体を形成するのに要する時間は顔料の種類、P/B比、ポリマー組成および得られる分散体の所望の均一程度、などに依存する。磨砕時間は2分から2時間の範囲、典型的な磨砕時間は10分から30分までの間である。

【0041】〔インクの調製〕本発明のインク組成物は、他のインクジェット用インク組成物と同じようにして顔料分散体から調製される。一般に濃縮した形のインクを作るのが好ましく、次にこれを適当な液で薄めてインクジェットプリントシステムで用いるのに適した濃さにする。希釈により、インクを調整して特定の用途のための所望の粘度、色、色相、飽和濃度およびプリント域被覆性にする。

【0042】〔インクの特性〕噴射速度、液滴の分離距離、液滴サイズおよび流れ安定性などは、インクの表面張力と粘度により大きく影響される。インクジェットプリントシステムで使用するのに適した顔料入りインクジェット用インクは、20℃において約18ダイン/cm～約70ダイン/cmの範囲、さらに好ましくは約30ダイン/cm～約70ダイン/cmの範囲内の表面張力をもつべきである。許容し得る粘度は20～30cPより大ではなく、好ましくは20℃において約1.0cP～約10.0cPの範囲内である。

【0043】インクは広い範囲の射出条件、すなわち、熱的インクジェットプリント装置では駆動電圧とパルス幅、液滴需要型装置または連続型装置のいずれかについてはピエゾエレメントの駆動周波数、およびノズルの形状とサイズ、などと両立し得る物理的諸特性をもつよう配合されるのが好ましい。インクは長期間すぐれた貯蔵安定性を持ち、かつインクジェット装置中で目詰りしない。紙、布、フィルム、などのような像記録材料へのインク定着は迅速かつ容易に行うことができる。プリントされたインク像は鮮明な色調、高い濃度、すぐれた耐水性と耐光堅牢性を有している。さらに、インクはこれと接触するインクジェットプリント装置の部品を腐食せず、そして本質的に無臭で非毒性である。

【0044】

【実施例】各実施例中で使用したポリマーは以下の各方法により作成した：

ポリマー1：BMA//MAA(10//10)ABブロックコポリマー

12リットルのフラスコに機械的スターラー、温度計、N<sub>2</sub>通気管、乾燥チューブ排気口、および添加ロートを取り付けた。このフラスコにテトラヒドロフラン(THF)3750gとp-キシレン7.4gを入れた。ついで触媒、テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート(アセトニトリル中の1.0M溶液、3.0ml)を加えた。開始剤、1,1-ビス(トリメチルシロキシ)-2-メチルプロペン291.1g(1.25M)を注入した。材料I〔テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート、アセトニトリル中1.0M溶液、3.0ml〕の添加を開始し150分かけて添加した。材料II〔トリメチルシリルメタクリレート、1976g(12.5M)〕は0.0分で添加を開始し35分かけて添加した。材料IIの添加完了後80分(モノマーの99%以上が反応した)に、材料III(ブチルメタクリレート、1772g(12.5M))の添加を開始し30分かけて添加した。

【0045】400分の時点で、780gの乾燥メタノールを上記の液に添加し、蒸留を開始した。蒸留の最初の段階で、フラスコから55℃以下の沸点を有する物質1300.0gが取り出された。取り出されるべきメトキシトリメチルシラン(BP=54℃)の理論量は1144.0gである。第2段階中も蒸留を続けこの間沸点は76℃に上昇した。蒸留の第2段階中に5100gのi-プロパノールを添加した。全部で8007gの溶剤が取り除かれた。これによりMn 2400で固体分52.1%の、ブチルメタクリレート//メタクリル酸 10//10 ABブロックポリマーが得られた。

【0046】ポリマー2：BMA/MAA(10/10)ランダムコポリマー

3リットルのフラスコに機械的スターラー、温度計、N<sub>2</sub>通気管、乾燥チューブ排気口、および添加ロートを取

り付けた。このフラスコにTHF 760gとp-キシレン7.4gを入れた。ついで触媒、テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート（アセトニトリル中の1.0M溶液、1.0ml）を加えた。開始剤、1,1-ビス（トリメチルシロキシ）-2-メチルプロペン58.2g（0.25M）を注入した。材料I〔テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート、アセトニトリル中の1.0M溶液、2.0ml〕の添加を開始し150分かけて添加した。材料II〔トリメチルシリルメタクリレート395.6g（2.5M）とブチルメタクリレート356.3g（2.5M）〕は0.0分で添加を開始し35分かけて添加した。

【0047】300分の時点で、158gの乾燥メタノールを上記の液に添加し蒸留を開始した。蒸留の最初の段階で、フラスコから55℃以下の沸点を有する物質300.0gが取り出された。取り出されるべきメトキシトリメチルシラン（BP=54℃）の理論量は260.0gである。第2段階中も蒸留を続け、沸点は76℃で上昇した。蒸留の第2段階中に716gのi-プロパノールを添加した。全部で1367gの溶剤を取り除いた。これによりMn 2400で固体分57.3%の、ブチルメタクリレート/メタクリル酸10/10ランダムコポリマーが得られた。

【0048】ポリマー3：BMA/MMA/MAA（10/5/10）ABブロックコポリマー

12リットルのフラスコに機械的スターラー、温度計、N<sub>2</sub>通気管、乾燥チューブ排気口、および添加ロートを取り付けた。このフラスコにTHF 3027gとp-キシレン6.2gを入れた。ついで触媒、テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート（アセトニトリル中の1.0M溶液、2.5ml）を添加した。開始剤1,1-ビス（トリメチルシロキシ）-2-メチルプロペン234.4g（1.01M）を注入した。材料I〔テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート（アセトニトリル中の1.0M溶液、2.5ml）〕の添加を開始し150分かけて添加をした。材料II〔トリメチルシリルメタクリレート1580g（10.0M）〕は0.0分で添加を開始し30分かけて添加した。材料IIの添加完了後120分（モノマーの99%以上が反応した）に、材料III〔ブチルメタクリレート1425g（10.0M）とメチルメタクリレート503g（5.0M）〕の添加を開始し30分かけて添加した。

【0049】320分の時点で、650gの乾燥メタノールを上記の液に添加し蒸留を開始した。蒸留の最初の段階で、55℃以下の沸点を有する物質1250.0gがフラスコから取り出された。取り出されるべきメトキシトリメチルシラン（BP=54℃）の理論量は1144.0gである。第2段階中も蒸留を続けこの間沸点は76℃に上昇した。蒸留の第2段階中に1182gのi-プロパノールを添加した。全部で2792gの溶剤が

取り除かれた。これによりMn 2900で固体分50.5%の、ブチルメタクリレート/メチルメタクリレート//メタクリル酸（BMA/MMA/MAA、10/5/10）のABブロックポリマーが得られた。

【0050】ポリマー4：BMA/MMA/MAA（10/5/10）ABブロックコポリマー

3リットルのフラスコに機械的スターラー、温度計、N<sub>2</sub>通気管、乾燥チューブ排気口、および添加ロートを取り付けた。このフラスコにTHF 1160gとp-キシレン5.4gを入れた。ついで触媒、テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート（アセトニトリル中の1.0M溶液、2.0ml）を加えた。開始剤1,1-ビス（トリメチルシロキシ）-2-メチルプロペン99.5g（0.43M）を注入する。材料I〔テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート（アセトニトリル中の1.0M溶液、2.0ml）〕の添加を開始し160分かけて添加した。材料II〔トリメチルシリルメタクリレート643.8g（4.1M）とメチルメタクリレート220g（2.2M）〕は0.0分で添加を開始し40分かけて添加した。材料IIの添加完了後150分（モノマーの99%以上が反応した）に、材料III〔ブチルメタクリレート570g（4.01M）〕の添加を開始し30分かけて添加した。

【0051】320分の時点で、288gの乾燥メタノールを上記の液に添加し蒸留を開始する。蒸留を続けこの間沸点は76℃に上昇した。蒸留の第2段階中に全部で707gのi-プロパノールを添加した。全部で962gの溶剤が取り除かれた。これによりMn 2900で固体分45.1%の、ブチルメタクリレート//メチルメタクリレート/メタクリル酸（BMA/MMA/MAA、10/5/10）のABブロックポリマーが得られた。

【0052】実施例1

黒色顔料分散体は、ポリマー1 191.9g；FW-18黒色顔料（DegussaCorp., Allendale, NJ）200.0g；ジエチレングリコール135.0gおよびi-プロパノール450.0gを予備混合することにより調製した。ついで、この予備混合物を2-ロールミル（Model XJF-S2637; Adalut Manufacturing Co., Cleveland, OH）に装填し45分間処理した。一方のロールの温度は150℃に、他方のロールはほぼ10℃低く保持した。これにより、顔料53.1%、ポリマー26.5%（P/B比=2/1）およびジエチレングリコール20.4%を含んだ顔料分散体が得られた。

【0053】ついで、中和剤として水酸化カリウムを使用した水性の顔料濃縮物を、上記のようにして得た顔料分散体37.66gを脱イオン水160.1gと45% KOH 4.62gと共に攪拌して混合することにより調製した。得られた顔料濃縮物は10%の顔料を含み、そしてポリマーからの酸基の80モル%が水酸化カリウムによって中和されている。

【0054】インクは、上記の顔料濃縮物35.0gをジエチレングリコール3.65g；Liponics<sup>®</sup> EG-1（Lipo Chemicals, Inc., Patterson, NJ）5.0g；Silwet<sup>®</sup> L-77（Union Carbide, Danbury, CT）1.0g；殺菌剤0.30gおよび脱イオン水56.05gと共に攪拌して混合することにより調製した。これにより、顔料3.5%と水酸化カリウムにより80モル%が中和されているBMA//MAA、10//10ポリマー分散剤とを含んだインクが得られた。

#### 【0055】対照例1

中和されたABブロックポリマーの10%水溶液は、脱イオン水457.01gとポリマー1溶液115.16gとの溶液にKOH 45%液の27.83gを加え、均一な溶液となるまで普通2〜3時間混合することにより調製した。

【0056】ついで顔料濃厚分散体は、中和したポリマー溶液100gを脱イオン水80.0gとFW-18黒色顔料20.0gと共に混合することにより調製した。この混合物をミニミル100（Eiger Machinery Inc., Bensenville, IL）に装填した。ミリングは3500 R 20 P Mで1時間行い、ブルックヘーブンBI-90粒子サイズ計で測定して144nmの粒子サイズを有する、P/B比2/1で顔料10%の分散体を得た。

【0057】ついで、顔料3.5%とポリマー分散剤1.75%とを含有するインクは、この顔料濃厚分散体35.0gをLiponics<sup>®</sup> EG-1 5.0g；Silwet<sup>®</sup> L-77 1.0g；殺菌剤0.3g；ジエチレングリコール5.0gおよび脱イオン水53.7gと共に、攪拌することにより調製した。

#### 【0058】対照例2

顔料濃厚分散体を、マイクロフルイダイザー（Microfluidics Corp., Newton, MA）を9,000〜11,000psiの液圧下に5回使用して調製した以外は対照例1を繰り返し、ブルックヘーブンBI-90粒子サイズ計で測定して97nmの粒子サイズを有する顔料10%の濃厚物を得た。

#### 【0059】対照例3

黒色顔料分散体は、ポリマー1 168.0gをFW-18黒色顔料175.0g；ジエチレングリコール100gおよびi-プロパノール600.0gと共に予備混合することにより調製した。次にこの混合物を3-ロールミルに装填した。ロール温度は25℃に保ち、ロール間のギャップは2ミルとした。混合物は3回パス法で処理

した。第1回のパスは各ロール間に0psiの圧力を用いてロールを通過させた。つぎに混合物を各ロール上に戻し50psiの圧力を使用し通過させた。最後に、混合物は3回目のミルにかけ、各ロール間に100psiの圧力で処理した。全処理時間は1時間であった。

【0060】これにより顔料18.2%、ポリマー9.1%（P/B=2/1）、ジエチレングリコール9.1%およびi-プロパノール61.9%を含有する顔料分散体100.0gを脱イオン水85.0gと45% KOH 4.9gと共に攪拌することにより得られた。これにより10%の顔料を含み、かつポリマーの酸基の80モル%が水酸化カリウムによって中和されている、水性の顔料濃縮物が得られた。

【0061】インクは、上記顔料濃縮物36.0g；ジエチレングリコール3.9g；Liponics<sup>®</sup> EG-1 5.7g；n-メチルピロリドン0.9gおよび脱イオン水53.5gを合わせて攪拌することにより調製され、顔料3.6%と水酸化カリウムにより80モル%中和されているBMA//MAA 10//10ポリマー分散剤1.8%を含んだインクが得られる。

#### 【0062】実施例2

ポリマー2 174.5g；FW-18黒色顔料20.0g；ジエチレングリコール135.0gおよびi-プロパノール450.0gからなる混合物を2-ロールミルに装填した以外は実施例1を繰り返した。

#### 【0063】試験方法

調製した各インクはペンの中に充填し、通常の熱インクジェットの試験法で試験した。耐久インク（robust ink）はペンの寿命を通じて一定の作動をしなければならない。以下の方法が用いられた：

- 45mlの各インクを低液滴容積のデスクジェットスタイルのペン中に入れる。
- 普通のプリント条件の下にペンから射出されるインク液滴の初期速度と容積とを測る。
- 2000万粒のインクが各ノズルから発射されるまでペンの射出を継続する。
- インク液滴の速度と容積とを再測定する。

【0064】結果を表1に示す。許容されるインクは速度または容積の低下が15%より小さいものである。

【表1】

例	液 滴 速 度			液 滴 容 積		
	初期	最終	%△	初期	最終	%△
実施例1	12.0	12.0	0%	80.0	80.0	0%
対照例1	12.0	9.0	-25%	75.0	55.0	-26%
対照例2	12.0	9.2	-23%	75.0	70.0	-7%
対照例3	10.3	8.8	-15%	63.0	54.0	-14%

## 【0065】実施例3

イエローの顔料分散体はポリマー3 197.2 g、サン  
 ブライトY-17イエロー顔料 (Sun Chemical Corp.,  
 Cincinnati, OH) 200 g、ジエチレングリコール5  
 5.0 g、およびi-プロパノール135 gを合わせて  
 混合することにより調製した。ついでこの混合物を2-  
 ロールミルに装填し25分間処理した。一方のロールの  
 温度を120℃とし他方のロールはほぼ10℃低く保持  
 した。これにより顔料60%、ポリマー30% (P/B  
 = 2/1)、そしてジエチレングリコール10%を含ん  
 だ顔料分散体を得た。中和剤として水酸化カリウムを使  
 用する水性の顔料濃厚物は、上記で得た顔料分散体3  
 3.36 gを脱イオン水162.42 gと45% KOH  
 4.22 gに混合することにより調製する。これにより  
 ブルックヘーブンB1-90粒子サイズ計で測って15  
 7 nmの粒子サイズを有する顔料10%を含み、かつポリ  
 マーの酸基の90モル%が水酸化カリウムによって中和  
 されている水性の顔料濃厚物を得た。

## 【0066】対照例4

ポリマー3 118.81 g、45% KOH 25.84  
 gおよび脱イオン水455.35 gを合わせ、均一な溶  
 液が得られるまで通常2〜3時間混合して、中和された  
 ABブロックポリマーの水性10%溶液を調製した。次  
 に顔料濃厚分散体は、この中和したポリマー溶液10  
 0.0 gとサンブライトY-17顔料20.0 gおよび脱イ  
 オン水80.0 gにより調製した。この混合物を9.0  
 00〜11,000 psiの液圧下に5回マイクロフルイダ  
 イザー (Microfluidics Corp., Newton, MA) に通過さ  
 せ、ブルックヘーブンB1-90粒子サイズ計で測って  
 395 nmの粒子サイズを有する顔料10%の濃厚物を得  
 た。

## 【0067】試験方法

顔料濃厚物を脱イオン水で固体分5%に希釈し100 ml  
 の勾配つきシリンダー中に入れた。1週後と1月後に分  
 散体の状況を観察した。結果を表2に示す。

【表2】

試料	粒子サイズ	沈 降 状 況		
		初期	1週	1ヶ月
実施例3	157nm	なし	なし	なし
対照例4	395nm	なし	++	++

実施例3の試料においては1ヶ月の保存後ですら沈降の  
 証拠は無いが、これに反して対照例4の試料は僅か1週  
 間後にシリンダーの底に著しい量の顔料の沈降があっ  
 た。1ヶ月後には、シリンダーの底の顔料の厚い層に加  
 えて、シリンダー頂部の1.5 mlに顔料を含まない透明な  
 層が見られた。

## 【0068】実施例4

黒色の顔料分散体は、ポリマー4 315.0 gをFW-  
 200黒色顔料 (Degussa Corp., Allendale, NJ) 15

0.0 g、ジエチレングリコール75.0 gおよびi-プロ  
 パノール75.0 gと混合することにより調製した。  
 ついでこの混合物を2-ロールミルに装填し30分間処  
 理した。一方のロール温度は148℃に他方のロールは  
 ほぼ10℃低く保持した。これにより顔料49%、ポリ  
 マー49% (P/B=1/1)、およびジエチレングリ  
 コール2%を含んだ顔料分散体を得られた。次に中和剤  
 として水酸化カリウムを用いた水性顔料濃厚物は前記顔  
 料分散体20.0 g、45% KOH 4.0 gおよび脱イ  
 オン水66.0 gを合わせて攪拌することにより調製し  
 た。これによりブルックヘーブンB1-90粒子サイズ  
 計で測って100 nmの粒子サイズを有する顔料10.9  
 %を含み、水酸化カリウムにより中和されたポリマー酸  
 基90モル%を有する水性顔料濃厚物を得た。

## 【0069】対照例5

KOHにより90モル%のレベルに中和されたABブロ  
 ックポリマーの10%水性溶液は、ポリマー4 133.  
 0 g、45% KOH 25.85 gおよび脱イオン水4  
 41.15 gを合わせ、均一な溶液となるまで普通2〜  
 3時間混合することにより調製した。次に顔料濃厚分散  
 体は、この中和したポリマー溶液100.0 g、FW-  
 200顔料20.0 gおよび脱イオン水80.0 gにより  
 調製した。この混合物をついでミニミル100 (Eiger  
 Machinery Inc., Bensenville, IL) に装填した。ミリ  
 ングは3500 RPMで1時間行い、ブルックヘーブ  
 ンB1-90粒子サイズ計で測って130 nmの粒子サイ  
 ズを有するP/B比2/1で顔料10%の分散体を得  
 た。

## 【0070】試験方法

2-ロールミルから得られた分散体とメディアミルから  
 得られたものとの間の分散安定性の相異を評価するた  
 め、両分散体を顔料濃度1%とするため表3に示した各  
 種溶剤に添加した。分散安定性は以下の基準を用いて評  
 価した：分散したピグメント粒子は均一に分離してお  
 り、粒子のブラウン運動が明白である。いくらか凝集化  
 したピグメント粒子は分離してはいるが、動いていない  
 (ブラウン運動の明白な証拠はない)。凝集化したピグ  
 メント粒子は高度に集塊化し、各塊りの間に大きな空間  
 がある。

## 【0071】

## 【表3】

溶 剤	実施例4	対照例4
水	分散した	分散した
DEG	分散した	分散した
水/TBH	分散した	凝集化した
水/BCB	分散した	凝集化した
水/BCS	分散した	凝集化した

DEG=ジエチレングリコール

水/TBH=80/20 水/トリ  
エチレングリコール  
モノブチルエーテル

水/BCB=80/20 水/ブチ  
ルカルビトール

水/BCS=80/20 水/ブチ  
ルセロソルブ

【0072】以上、本発明を詳細に説明したが、本発明はさらに次の実施態様によってこれを要約して示すことができる。

1. (a) 顔料とポリマー分散剤とを2-ロールミリング装置に装填し;

(b) 磨砕して顔料とポリマー分散剤との分散体を得;そして

(c) この顔料分散体を水性キャリアー媒体中に分散させる

工程からなる、改良された特性を有する水性の顔料入りインクジェット用インクの調製方法。

2. 顔料とポリマー分散剤とが工程(a)に先立ってあらかじめ混合される、前項1に記載の方法。

3. 溶剤または可塑剤が工程(a)で存在する、前項1に記載の方法。

4. 溶剤が150℃より低い沸点を有する、前項3に記載の方法。

5. 溶剤が顔料重量の0~10倍の分量で存在する、前項4に記載の方法。

【0073】6. 溶剤または可塑剤が150℃より高い沸点を有する、前項3に記載の方法。

7. 溶剤または可塑剤が顔料重量の0~5倍の量で存在する、前項6に記載の方法。

8. 工程(b)が25℃から約250℃までの範囲内の温度で行われる、前項1に記載の方法。

9. 2-ロールミルの両ロールが同じ温度である、前項8に記載の方法。

10. 2-ロールミルの2つのロールが異なる温度のものである、前項8に記載の方法。

【0074】11. 工程(b)が2~120分間で行われる、前項1に記載の方法。

12. 顔料が0.005~1ミクロンの粒子サイズを有する、前項1または2に記載の方法。

13. ポリマー分散剤がホモポリマー、コポリマー、ブロックインターポリマー、分岐ポリマーおよびグラフトポリマーよりなる群から選ばれたものである、前項1に記載の方法。

20. 14. ブロックインターポリマーがAB、BABおよびABCブロックインターポリマーよりなる群から選ばれたものである、前項13に記載の方法。

15. 水性キャリアー媒体が水もしくは水と少なくとも1種の水溶性有機溶剤との混合物である、前項1に記載の方法。

【0075】16. 水性キャリアー媒体がインクの全重量を基準に65~99.5%の量で存在する、前項15に記載の方法。

17. 顔料がインクの全重量を基準に30%までの量で存在する、前項1に記載の方法。

30. 18. ポリマー分散剤がインクの全重量を基準に0.1~30%の量で存在する、前項1に記載の方法。

19. 前項1の方法により作られた水性の顔料入りインクジェット用インク。

20. 前項14の方法により作られた水性のインクジェット用インク。

フロントページの続き

(72)発明者 ハリー・ジョゼフ・スピネツリ  
アメリカ合衆国デラウェア州19802. ウィルミントン. ビッグロックドライブ4604